Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005

T/JP03/14233

日本国特許 1,0/533688 07.11.03

JP03/14233

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月 8日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-326155

[ST. 10/C]:

[JP2002-326155]

出 願 人
Applicant(s):

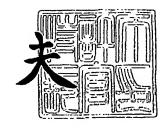
日亜化学工業株式会社

RECEIVED
3 0 DEC 2003
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月11日





【曹類名】 特許願

【整理番号】 11802010

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業

株式会社内

【氏名】 玉置 寛人

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業

株式会社内

【氏名】 丸田 忠

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代表者】 小川 英治

【代理人】

【識別番号】 100104949

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康司

【電話番号】 088-664-2277

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015141

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9714020

【プルーフの要否】 要



【曹類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物系蛍光体および発光装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、N(Nは窒素である。)を含有する窒化物系蛍光材料と、 前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料と、

から構成されることを特徴とする窒化物系蛍光体。

【請求項2】 前記被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物系蛍光体。

【請求項3】 前記被覆材料はマイクロカプセルを形成することを特徴とする請求項1または2に記載の窒化物系蛍光体。

【請求項4】 前記被覆材料は、複数の異なる材質からなる多層構造とする ことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項5】 前記多層構造の被覆材料は、前記蛍光体側の屈折率を高く、 表面側の屈折率を低くすることを特徴とする請求項4に記載の窒化物系蛍光体。

【請求項6】 前記蛍光体が、L-M-N:R、またはL-M-O-N:R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。Oで表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項7】 前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{\{(2/3)_x+(4/3)_y\}}$:R、または $L_xM_yO_zN_{\{(2/3)_x+(4/3)_y-(2/3)_z\}}$:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とす



る請求項1から6のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項8】 前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}$: R、または $L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$: R(0.5 \leq x \leq 3、1.5 \leq y \leq 8、0 \leq z \leq 3;LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項9】 前記蛍光体が、 L_xM_yN $\{(2/3)_x+(4/3)_y\}$: R、または $L_xM_yO_zN$ $\{(2/3)_x+(4/3)_y-(2/3)_z\}$: $R(x=2,4.5\leq y\leq 6.0,0.01< z<1.5$ 、または $x=1,6.5\leq y\leq 7.5$ 、0.01< z<1.5、または $x=1,1.5\leq y\leq 2.5$ 、 $1.5\leq z\leq 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。Oで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項10】 前記蛍光体が、Ca2Si5O0.1N7.9:Eu、、Sr2Si5O0.1N7.9:Eu、(Sr0.5Ca0.5)2Sr5O0.1N7.9:Eu、SrSi2O2N2:Eu、またはCaSi2O2N2:Euで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項11】 前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを 特徴とする請求項7から10のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項12】 前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする請求項1 から11のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項13】 請求項1から12に記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、



発光素子とを備え、

前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を 有する光を発光するよう構成されてなる発光装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置に関し、例えばLEDやLD等の半導体発光素子と、この半導体発光素子で発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに、吸収した光とは異なる波長の光を発光する蛍光体を備える発光装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合等して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。例えば、発光素子としてInGaN系材料を使った青色発光ダイオード(以下LEDともいう)を用い、その表面に(Y,Gd)3(Al,Ga)5Ol2:Ceの組成式で表されるYAG:Ce系蛍光体を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置が実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

[0003]

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな 色の発光をする。また、LEDは半導体素子であるため球切れなどの心配がない 。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特 徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源 として利用されている。



[0004]

【特許文献1】

特許第2927279号公報

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られ難いため、赤み成分が不足したやや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が求められている。また、発光素子は電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目に優しいため、電球色に近い白色の発光装置が強く求められている。

[0006]

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、波長が380~780nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。これを表す指標の一つとしては、視感度特性が挙げられる。視感度特性は山型になっており、550nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580nm~680nm付近と、550nm付近に同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が暗く感じる。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるためには、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

[0007]

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、さらには高温になると急激に発光効率が低下するという問題があった。

[0008]

本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の 主な目的は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体および その窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】



上記目的を達成するために、本発明の窒化物系蛍光体は、第1の発光スペクト ルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第 2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 N(Nは窒素である。)を含有する窒化物系蛍光材料と、前記窒化物系蛍光材料 を被覆する被覆材料とから構成されることを特徴とする。

[0010]

また、請求項2に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が窒化金属系材料もし くは酸窒化金属系材料である。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤 領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

[0011]

さらに、請求項3に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料がマイクロカプセル を形成することを特徴とする。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤 領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

[0012]

さらにまた、請求項4に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が、複数の異な る材質からなる多層構造とすることを特徴とする。

[0013]

さらにまた、請求項5に係る窒化物系蛍光体は、前記多層構造の被覆材料が、 前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする。

[0014]

さらにまた、請求項6に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、L-M-N: R、またはL-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znから なる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Z r、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸 素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光体であることを特 徴とする。

[0015]

さらにまた、請求項7に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、L_XM_yN { (2/3) x + (4/3) y : R, $tctL_xM_yO_zN_{(2/3)} x + ($



4/3) y-(2/3) z : R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

[0016]

さらにまた、請求項8に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_x M_y N_z (2/3) x + (4/3) y$: R、または $L_x M_y O_z N_z (2/3) x + (4/3) y - (2/3) z$: $R(0.5 \le x \le 3, 1.5 \le y \le 8, 0 \le z \le 3$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。Dで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

[0017]

さらにまた、請求項9に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_y$ (2/3) x+(4/3) y} : R、または $L_xM_yO_zN_y$ (2/3) x+(4/3) y-(2/3) z} : $R(x=2,4.5 \le y \le 6.0,0.01 < z < 1.5、または<math>x=1$ 、6.5 $\le y \le 7.5$ 、0.01 < z < 1.5、またはx=1、6.5 $\le y \le 7.5$ 、0.01 < z < 1.5、またはx=1、1.5 $\le y \le 2.5$ 、1.5 $\le z \le 2.5$;LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

[0018]

さらにまた、請求項10に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、Ca₂Si₅O₀. 1N₇. 9:Eu、、Sr₂Si₅O₀. 1N₇. 9:Eu、(Sr₀. 5Ca₀. 5)₂Sr₅O₀. 1N₇. 9:Eu、Sr₅Si₂O₂N₂:Eu、 またはCa₅Si₂O₂N₂:Euで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍



光体を含むことを特徴とする。

[0019]

さらにまた、請求項11に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体の結晶構造が単 斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

[0020]

さらにまた、請求項12に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。B元素は蛍光体の粒径を大きくする等の作用があるため、この構成によって、本発明の蛍光体は発光輝度の向上を図ることができる。

[0021]

さらにまた、請求項13に係る窒化物系蛍光体は、請求項1から12に記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、発光素子とを備え、前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる。

[0022]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を例示するものであって、本発明の窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を以下のものに特定するものではない。また、特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。なお各図面が示す部材の大きさや位置関係などは、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよい。

[0023]

[実施の形態 1]

図1を用いて、本発明の実施の形態1に係る発光装置を説明する。実施の形態 1の発光装置は、発光素子10と、L-M-N:R、または、L-M-O-N: R(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以



上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光材料およびN元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される窒化物系蛍光体11aと、窒化物系蛍光体11aを含む透光性材料11bからなる蛍光部材11とを備える。

[0024]

例えばLEDから構成される発光素子10が、マウントリード13 a上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドすることによって載置される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレーム13のマウントリード13 aおよびインナーリード13 bに導電接続される。発光素子10において発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに吸収した光とは異なる波長の光を発光する窒化物系蛍光材料およびN元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される窒化物系蛍光体11 aを透光性材料11bに含む蛍光部材11が、発光素子10が載置されたカップに配置される。このように発光素子10および蛍光部材11を配置したリードフレーム13が、LEDチップや蛍光物質を外部応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材15によってモールドされ、発光装置が構成される。

[0025]

(発光素子)

次に本発明に用いることができる発光素子10として、III属窒化物系半導体発光素子を説明する。発光素子10は、例えばサファイア基板上にGaNバッファ層を介して、SiがアンドープまたはSi濃度が低い第1のn型GaN層、SiがドープされまたはSi濃度が第1のn型GaN層よりも高いn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープまたはSi濃度がn型コンタクト層よりも低い第2のGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。ただし、この構成と異なる発光素子10も使用できる。



[0026]

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極が形成される。

[002.7]

また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層から第1のGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

[0028]

なお、本実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば In GaNを利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Si、ZnがドープされたGaNを利用してもよい。

[0029]

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360~550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の発光装置を紫外光LED発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を低減することができる。

[0030]

(蛍光材料)

[0031]



より詳しくは、一般的に $L_x M_y N_{\{(2/3)_x+(4/3)_y\}}:R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)_x+(4/3)_y-(2/3)_z\}}:R$ で表され、LはBe、 M_g 、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、かつNは窒素、Oは酸素であって、Rは希土類元素で表される蛍光体であって、さらにその組成中にはEuの他、 M_g 、B、Mn、Cr、Ni 等を含んでもよい。

[0032]

さらに本蛍光体は、その組成中60%以上、好ましくは80%以上が結晶質である。一般的にはx=2、y=5またはx=1、y=7であることが望ましいが、任意の値が使用できる。

[0033]

微量の添加物中、Bなどは発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、またMn、Cu なども同様な効果を示す。またLa、Pr なども発光特性を改良する効果がある。その他Mg、Cr、Ni などは残光を短くする効果があり、適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、 $10\sim1000$ pp m程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

[0034]

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置等も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

[0035]



発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²+を付活剤として用いる。Eu²+は、酸化されやすく、3価のEu2〇3の組成で通常使用されている。しかし、このEu2〇3では〇の関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、Eu2〇3から〇を、系外へ除去したものを使用することがより好ましい。例えば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

[0036]

[0037]

2Si5N8:Eu, Pr, Zn2Si5N8:Eu, Pr, SrSi7N10
:Eu, Pr, BaSi7N10:Eu, Ce, MgSi7N10:Eu, Ce, ZnSi7N10:Eu, Ce, Sr2Ge5N8:Eu, Ce, Ba2Ge5N8:Eu, Pr, SrGe5N8:Eu, Pr, Zn2Ge5N8:Eu, Pr, Zn2Ge5N8:Eu, Pr, Zn2Ge5N8:Eu, Pr, SrGe7N10:Eu, Ce, BaGe7N10:Eu, Pr, MgGe7N10:Eu, Pr, ZnGe7N10:Eu, Ce, Sr1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Pr, ZnGe7N10:Eu, Ce, Mg1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Pr, Zn1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Ce, Mg1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Pr, Zn1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Ce, Mg1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Pr, Zn1. 8Ca0. 2Si5N8:Eu, Ce, Mg1. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, La, Ba0. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, La, Ba0. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, La, Ba0. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, La, Mg0. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, Nd, Zn0. 8Ca0. 2Si7N10:Eu, Nd, Sr0. 8Ca0. 2Ge7N10:Eu, Tb, Ba0. 8Ca0. 2Ge7N10:Eu, T



b、Mg0.8Ca0.2Ge7N10:Eu, Pr、Zn0.8Ca0.2Ge7N10:Eu, Pr、Sr0.8Ca0.2Si6GeN10:Eu, Pr、Ba0.8Ca0.2Si6GeN10:Eu, Pr、Mg0.8Ca0.2Si6GeN10:Eu, Pr、Mg0.8Ca0.2Si6GeN10:Eu, Y、Zn0.8Ca0.2Si6GeN10:Eu, Y、Sr2Si5N8:Pr、Ba2Si5N8:Pr、Sr2Si5N8:Tb、BaGe7N10:Ce、(Sr0.5Ca0.5)2Sr5O0.1N7.9:Eu、SrSi2O2N2:Eu、CaSi2O2N2:Euなどが製造できるが、これに限定されない。同様に、これらの一般式で記載された蛍光体に、所望に応じて第3成分、第4成分、第5成分等適宜、好適な元素を含有させることも当然考えられるものである。

[0038]

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を 吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発 光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混 色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発 光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウ ムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されているこ とが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有すること により、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活された イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子により発光された青色 光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子に より発光された青色系光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の発色 光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイット リウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性部材と一緒に混合 した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖 色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は 、平均演色評価数Raが75乃至95であり色温度が2000乃至8000Kと することができる。特に好ましいのは、平均演色評価数Raが高く、色温度が色 度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の



色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数R9の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付括されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数R9が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数R9を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数R9を40万至70まで高めることができる。

[0039]

一般に蛍光体は粒子成長が困難で、形状を球状に整える場合には平均粒径が 3 μ m以下の微粒子しか得られなかった。また、大きく成長させた場合においても、処理により多くの微粒子を伴っていた。

[0040]

本発明の実施の形態 1 における蛍光体は、平均粒径が 3 μ m以上、好ましくは $5\sim1$ 5 μ m、さらに好ましくは 1 0 μ m~ 1 2 μ mとする。微細な蛍光体は分級などの手段で分別し排除し、粒径が 2 μ m以下の粒径の粒子は体積分布で 1 0 %以下となるようにする。これによって発光輝度の向上を図ることができるとともに、 2 μ m以下の粒径の粒子数を低減することによって光の配向方向の色度ばらつきを低減することができる。

[0041]

(窒化物系蛍光体の製造方法)

次に、図2を用いて、窒化物系蛍光体として好適な(Sr_a 、 Ca_{1-a}) $_x$ Si_yO_zN $\{(2/3)_x+(4/3)_y-(2/3)_z\}$:Euでx=2、 y=5の製造方法を説明する。ただ、本発明に用いられる窒化物系蛍光体は、この製造方法に限定されない。上記蛍光体には、より好適にはMnが含有されている。

[0042]

まず原料のSr、Caを粉砕する(P1)。原料のSr、Caは、単体を使用



することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。粉砕により得られたSr、Caは、平均粒径が約 0.1μ mから 15μ mであることが好ましいが、この範囲に限定されない。またSr、Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

[0043]

一方、原料のSiを粉砕する(P2)。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。酸化マンガン、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、CuOなどの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSr、Сaと同様に、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1 μ mから15 μ mであることが好ましい。

[0044]

次に、原料のSr、Caを窒素雰囲気中で窒化する(P3)。この反応式を、化1に示す。

[0045]

【化1】

 $3Sr + N_2 \rightarrow Sr_3N_2$

 $3 Ca + N_2 \rightarrow Ca_3 N_2$

[0046]

Sr、Caを、窒素雰囲気中、600~900℃で約5時間窒化する。Sr、Caは、混合して窒化してもよいし、それぞれ個々に窒化してもよい。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

[0047]

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す

[0048]

【化2】

 $3 \text{ S i} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{ S i}_3 \text{ N}_4$



[0049]

ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800~1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

[0050]

Sr、CaもしくはSr-Caの窒化物を粉砕する(P5)。Sr、Ca、Sr-Ca0窒化物を、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、Si0窒化物を粉砕する(P6)。

[0051]

また、同様に、Euの化合物 Eu_2O_3 、Laの化合物 La_2O_3 を粉砕する (P7)。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素および酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0. 1μ mから 15μ mであることが好ましい。

[0052]

上記原料中には、特性を損なわない程度の、および/もしくは結晶性を上げる効果のある少量の不純物元素が含まれていてもよい。上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu2O3、Laの化合物La2O3、Mn化合物を添加し、混合する(P8)。

[0053]

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物 Eu2 O3の混合物、Laの化合物 La2 O3をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P9)。焼成により、Mnが添加された Sr-Ca-Si-O-N: Eu, La で表される蛍光体を得ることができる(P10)。この焼成による基本構成元素の反応式を、Ca0 Ca0 C

[0054]

【化3】

(x/3) Sr₃N₂+ (1.96x/3) Ca₃N₂+

(5/3) Si₃N₄+ (0.03/2) Eu₂O₃+ (0.01/2) La₂O₃

 \rightarrow Sr_xCa₁. 96-xEu₀. 03La₀. 01Si₅O₀. 05N₇. 7



8

[0055]

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を 変更することができる。

[0056]

焼成は、情勢温度が1200~1700℃の範囲で行うことができるが、14 00~1700℃の焼成温度が好ましい。

[0057]

以上のように蛍光体を形成することにより、凝集した蛍光体焼成物が得られ、これを粉砕することで破断面を有する蛍光体粒子から構成される窒化物系蛍光体が得られる。ここで破断面とは、蛍光体が断裂し、不規則な多角形や球面、斜面などが部分的あるいはほぼ全面に形成された面をいう。本明細書では、破断面を有する蛍光体粒子を破断粒子と呼び、一方で破断面を有しない蛍光体粒子を成長粒子と呼ぶことがある。蛍光体に破断面を設けることにより、色度、輝度の配向ばらつきを抑えることができる。

[0058]

破断面は蛍光体粒子の全体もしくは部分的に形成される。ただ、破断面はすべての蛍光体に設ける必要はない。蛍光体の破砕の程度を調整し、破断面を備える 蛍光体と破断面の形成されない蛍光体の混合とすることができる。あるいは、形成された破断粒子に成長粒子を混入してもよい。その際、破断粒子と成長粒子とで組成の異なる蛍光体としてもよい。結果的に蛍光体が部分的に破断面を含むように形成あるいは調整することによって、上述した色度、輝度の配向ばらつきを抑制する効果が得られる。このように形成した蛍光体をふるい、あるいは沈降特性の違い等により分級し、平均粒径を3μm以上とし、かつ粒度分布測定で2μm以下の粒径の粒子が体積分布で10%以下とすることが好ましい。

[0059]

(蛍光体)

上述の窒化物系蛍光材料は耐水性、耐酸性、耐アルカリ性に優れているものの 、ベーク劣化しやすい。そのため、本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は



窒化物系蛍光材料をN元素を含有する被覆材料によって被覆する。N元素を含有する被覆材料としては、窒素とアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム等の金属を含む窒化金属系材料、ポリウレタン、ポリウレア等のN元素を含有する有機樹脂が用いられる。

[0060]

窒化金属系材料の場合、被覆材料の形成方法の一例として、米国特許第6,064,150号に記載されている窒化アルミニウムを形成するCVD(化学蒸着)が挙げられる。例えば、流動床付き加熱炉において、CVDを用いて、窒化物系蛍光材料にA1N等の窒化金属あるいはA1ON等の金属酸窒化物などの窒化金属系材料からなる被覆材料を形成することができる。この他にも、アルキルシラン等の金属アルキル類、アンモニア等の窒素化合物などを用いて窒化物系蛍光体粒子に窒化金属系材料を被覆材料として形成できる。窒化ケイ素系材料の場合は、ケイ素供給源としてシランを用いることもできる。本明細書において、窒化金属系材料とは、窒化金属だけでなく、金属酸窒化物等のN元素を含むアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム、ガリウム、ハウニウム等の金属の化合物をいう。組成式としては、A1N、GaN、Si3N4、BN、Ti3N4、Zr3N4、Hf3N4等が挙げられる。さらに、αーサイアロン、βーサイアロン系の酸窒化物、各種オキシナイトライドガラス、若しくは蛍光体組成と同型の材料を被覆材料として用いてもよいが、これらに限定されるものでない

[0061]

また、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱撹拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下で焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することができる。さらに、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱撹拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下でプラズマ焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することもできる。

[0062]



また、窒化物系蛍光材料に窒化金属系材料膜と金属酸化物等の酸化物材料膜とを形成してもよい。この場合、窒化物系蛍光材料側に窒化金属系材料膜を形成し、外側に酸化物材料膜を形成することが好ましい。窒化物系蛍光材料に窒素をより効果的に供給できるからである。さらに、窒化物系蛍光材料側からA1N、A1ON、A12O3等、窒化金属、金属酸窒化物、酸化物の順に形成し、特にこれらを傾斜膜として形成することより好ましい。また、窒化物系蛍光材料を、N元素を含む被覆材料膜を少なくとも一つ複数の被覆材料膜で被覆する場合、窒化物系蛍光材料から順に屈折率の高い材料を形成することが好ましい。蛍光材料で発生した光が外部に放出されやすくなるからである。

[0063]

また、金属-窒素結合を有する化合物を用いて低温CVD反応を行うことにより窒化金属系材料を形成することができる。金属-窒素結合を有する化合物としては、アルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウムのメチルアミノ錯体(例えばテトラキスジメチルアミノチタニウム)が挙げられる。また、蒸着、スパッタリング、メカニカルアロイング、沈殿後の雰囲気焼成等の被覆方法を用いて窒化物金属系材料を被覆材料として形成してもよい。ポリウレア、ポリウレタンは、内部in-situ重合法、界面重合法によって形成することができる

[0064]

上述の製造方法によって得られた窒化物系蛍光材料は、従来の赤色発光の蛍光体と比較して、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性を向上できたものの、高温、特に200~300℃あたりからと急激に発光効率が低下する。窒化物系蛍光材料が高温時に急激に発光効率が低下する原因として窒化物系蛍光材料の窒素が分解することが考えられ、これらN元素を含有する被覆材料は窒化物系蛍光材料の窒素の分解を、窒素を供給することによって低減することができる。被覆材料は、窒化物系蛍光体粒子の少なくとも一部を被覆すればよいが、特に粒子全体を被覆するマイクロカプセルとして形成することが好ましい。

[0065]

(蛍光部材)



蛍光部材11は、発光素子10の発光を変換する蛍光体11aと透光性材料11bとを混合し、好適にはマウントリード13aのカップ内に設けられるものである。透光性材料(コーティング部材)11bの具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダなどが用いられる。また、蛍光体とともにフィラー(拡散剤)として、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、炭酸カルシウムなどを含有させてもよい。また、光安定化材料、着色剤や紫外線吸収剤を含有させてもよい。

[0066]

蛍光部材11は平均粒径 1μ m以上 10μ m以下のフィラーをさらに含み、蛍光体の平均粒径が 5μ m以上 15μ m以下であることが好ましい。これによって、蛍光体の平均粒径を大きくすることにより発光輝度の向上を図ることができるとともに、蛍光体の平均粒径を大きくすることによる光の配向方向の色度ばらつきをフィラーによって低減することができる。

[0067]

(発光装置)

例えば少なくとも発光部が半導体から構成される発光素子(LEDチップ)1 0が、マウントリード13a上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンド することによって好適に載置される。リードフレーム13は例えば鉄入り銅によって構成される。発光素子10に形成された電極は導電性ワイヤ14によってリードフレームと導電接続される。導電性ワイヤ14には金を用いており、また電極と導電性ワイヤ14を導電接続するためのバンプにはNiめっきが好適に施される。

[0068]

上述の蛍光体11 a と、例えばエポキシ樹脂からなる透光性材料11 b をよく混合してスラリーとした蛍光部材11を、発光素子10が載置されたカップに注入する。このとき、蛍光部材11に含まれる蛍光体粒子に1μm以下の微粒子が透光性材料11 b に多く含まれるとワイヤ、透光性部材11 b のスラリー表面等の特定の部分にこの微粒子が凝集し、色度ばらつきの原因になる。この傾向は、



特に破断面を備える比重の軽い蛍光体で顕著である。また、このような微粒子は自己吸収が高く、発光効率が低いことから、これらを排除することが望ましい。本発明の実施の形態1における発光装置では、蛍光部材11に含まれる蛍光体粒子を平均粒径が3μm以上、かつ2μm以下の粒径の粒子が体積分布で10%以下とすることによって、配向特性を向上させることができ、さらに発光効率を向上することができるという効果が得られる。

[0069]

その後、蛍光体11aが含まれたエポキシ樹脂を加熱し硬化させる。こうして LEDチップ10上に蛍光体が含まれた透光性材料からなる蛍光部材11を形成 しLEDチップ10を固定させる。その後、さらにLEDチップや蛍光体を外部 応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材15として透光性エポキシ樹脂を好適に形成する。モールド部材15を、砲弾型の型枠の中に色変換 部材が形成されたリードフレーム13を挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、硬化する。

[0070]

また、蛍光部材11は、LEDチップ10に直接接触させて被覆させることもできるし、透光性樹脂などを間に介して設けることもできる。この場合、耐光性の高い透光性樹脂を利用することが好ましいことは言うまでもない。

[0071]

本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は、発光装置のリフロー時のような高温に曝される場合においても、急激に発光効率が低下することを低減できる。 特に、リードと蛍光部材が接触または近接し、リードを介して熱が蛍光体に伝達されやすい発光素子に対して、本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は有用である。

[0072]

(被覆材料)

図3に、蛍光体粒子を被覆材料で被覆した状態を示す。図3 (a) は膜状の被覆材料12で蛍光体粒子11bを被覆した状態を、図3 (b) は粒子状の被覆材料12bで蛍光体粒子11bを被覆した状態を、それぞれ示す。この図に示すよ



うに、被覆材料は膜状で被覆するマイクロカプセルとする他、粒子で覆うマイクロカプセルとすることもできる。さらに図3(c)は、これらのマイクロカプセルを多層膜で構成した例を示す。被膜材料を多層膜で構成する場合、上述のように蛍光体粒子11bに接する側の被膜材料12cの屈折率を高くする、あるいは外側の被膜材料12dの屈折率を低くすることで、蛍光体粒子11bで生じる光を外部に放出し易くできる。なお、図3(c)では被膜材料を2層で構成した例を示しているが、3層以上の構成とすることもできることは言うまでもない。さらに、上記の図の例では蛍光体粒子の断面図を略円形で示したが、本実施の形態はこの例に限られず、図3(d)に示すように様々な形状の蛍光体粒子11cに被覆材料12eを被膜して利用できる。例えば、蛍光体粒子の成長条件や成長具合等によっては、蛍光体粒子の形状が多角形状あるいは不揃い、不規則な形状となることがある。また破断面を有する蛍光体であっても、上記の実施形態に利用できる。

[0073]

[実施の形態2]

(発光装置)

次に、図4を用いて、本発明の実施の形態2に係る発光装置を説明する。実施の形態2に係る発光装置において用いられる蛍光部材は実施の形態1における蛍光部材と同じであり、実施の形態1に係る発光装置の違いは、発光装置の構造だけであるので、ここでは実施の形態2に係る発光装置の構造についてのみ説明する。

[0074]

発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGaN系半導体層を有する発光素子101を用いる。発光素子101には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示せず)、p型半導体層とn型半導体層にはリード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。発光素子101の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。透光性の窓部107の内面には、蛍光



体108を均一に含む透光性材料109が蛍光部材110としてほぼ全面に塗布されている。

[0075]

以上説明した発光装置においては、蛍光部材に、N元素を含有する被覆材料によって被覆された窒化物系蛍光体を用いる例を示したが、(<math>Y, Gd) $_3$ (Al, Ga) $_5$ Oll_2 の組成式で表される YAG 系蛍光体等の他の蛍光体を用いてもよい。この場合、他の蛍光体を適宜被覆材料によって被覆することも可能である

[0076]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な 窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することがで きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態1に係る発光装置を示す概略図である。

【図2】

本発明の実施の形態1に係る窒化物系蛍光体の製造工程を示すフロー図である

【図3】

本発明の実施の形態1に係る蛍光体を示す断面図である。

【図4】

本発明の実施の形態2に係る発光装置の概略図である。

【符号の説明】

- 10、101···発光素子
- 11・・・蛍光部材
- 11a、11b、11c、108···蛍光体
- 11b、109···透光性部材
- 12、12b、12c、12d、12e···被覆材料



- 14、104・・・導電性ワイヤ
- 15・・・モールド部材

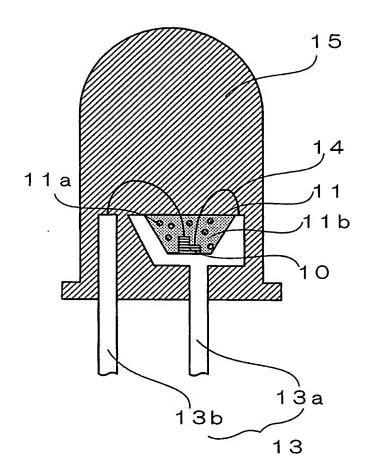
13・・・リードフレーム

- 102・・・リード電極
- 103・・・絶縁封止部材
- 105・・・パッケージ
- 106・・・リッド
- 107・・・窓部



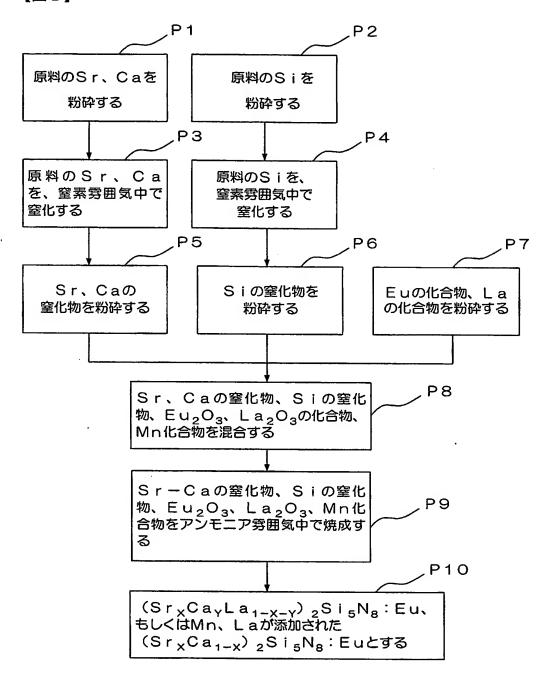
【書類名】 図面

【図1】





【図2】

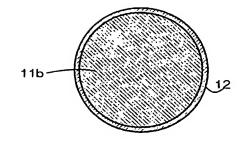


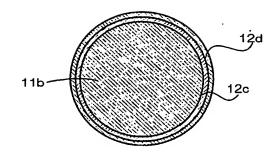


【図3】

(a)

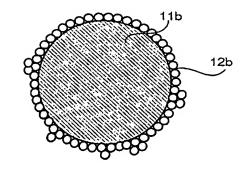


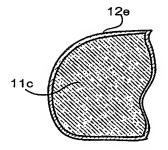




(b)

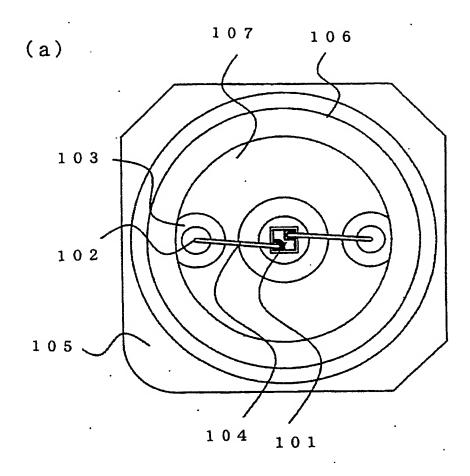


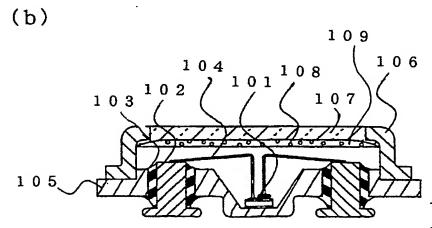






【図4】







【曹類名】 要約曹

【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体および発 光装置を提供する。

【解決手段】 窒化物系蛍光体は、L-M-N:R、またはL-M-O-N:R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光材料と、N元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される。被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であり、透光性を有し、マイクロカプセルを形成し、あるいは多層構造とすることもできる。発光装置は、窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、発光素子とを備える。

【選択図】 図3



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-326155

受付番号 50201694313

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成14年11月14日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104949

【住所又は居所】 徳島県徳島市金沢1丁目5番9号 豊栖特許事務

所

【氏名又は名称】 豊栖 康司

【代理人】 申請人

【識別番号】 100074354

【住所又は居所】 徳島県徳島市金沢1丁目5番9号

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

特願2002-326155

出願人履歴情報

識別番号

[000226057]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

徳島県阿南市上中町岡491番地100

氏 名 日亜化学工業株式会社